

## PTC COMPOSITION MATERIAL

**Publication number:** JP10116702 (A)

**Publication date:** 1998-05-06

**Inventor(s):** SANO KIYOHICO; TATEYAMA TAKAO +

**Applicant(s):** FURUKAWA ELECTRIC CO LTD +

**Classification:**

- international: *C08K3/14; C08K9/06; H01C7/02; C08K3/00; C08K9/00; H01C7/02; (IPC1-7): H01C7/02; C08K3/14; C08K9/06*

- European:

**Application number:** JP19960270747 19961014

**Priority number(s):** JP19960270747 19961014

### Abstract of JP 10116702 (A)

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide the crystalline high-molecular composition material, which has the low resistivity not found in conventional devices and has the PTC (positive temperature coefficient) characteristic with excellent resistance stability after repeating trip-cycle tests. SOLUTION: This PTC composition material is formed by compounding 550-1,000/pts.wt. of titanium carbide having an average particle diameter of 0.1-5 $\mu$ m into 100 pts.wt. of crystalline high molecules. In this case, by performing the surface treatment for the titanium carbide with silane-compound coupling agent the resistance of the PTC composition material after trip-cycle tests can be more stabilized.

---

Data supplied from the *espacenet* database — Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-116702

(43) 公開日 平成10年(1998) 5月6日

(51) IntCl.<sup>4</sup>

識別記号

F I

H 0 1 C 7/02

H 0 1 C 7/02

C 0 8 K 3/14

C 0 8 K 3/14

9/06

9/06

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平8-270747

(71) 出願人 000005290

古河電気工業株式会社

(22) 出願日 平成8年(1996)10月14日

東京都千代田区丸の内2丁目6番1号

(72) 発明者 佐野 清彦

東京都千代田区丸の内2丁目6番1号 古

河電気工業株式会社内

(72) 発明者 館山 孝雄

東京都千代田区丸の内2丁目6番1号 古

河電気工業株式会社内

(54) 【発明の名称】 P T C 組成物

(57) 【要約】

【課題】 従来にない低い比抵抗を有し、繰り返しトリップサイクル試験後の抵抗の安定性に優れたP T C特性を有する結晶性高分子組成物を提供する。

【解決手段】 結晶性高分子100重量部に対して平均粒子径0.1~5μmの炭化チタン粉末50~1000重量部が配合されてなることを特徴とするP T C組成物である。前記炭化チタン粉末をシラン化合物カップリング剤で表面処理することにより、前記P T C組成物のトリップサイクル試験後の抵抗をさらに安定化することが出来る。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 結晶性高分子100重量部に対して平均粒子径0.1～5 $\mu$ mの炭化チタン粉末50～100重量部が配合されることを特徴とするPTC組成物。

【請求項2】 前記結晶性高分子が架橋処理されていることを特徴とする請求項1記載のPTC組成物。

【請求項3】 前記炭化チタン粉末がシラン化合物カップリング剤で表面処理されていることを特徴とする請求項1または2に記載のPTC組成物。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、抵抗が特定の温度領域に達すると急激に増大するPTC特性（正温度係数特性）を有する樹脂組成物に関する。さらに詳しくは常態で低抵抗であって、しかも繰り返しスイッチング動作時の抵抗の再現性に優れたPTC樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、ポリエチレンまたはポリプロピレンなどの結晶性高分子に、カーボンブラックや金属粉末などの導電性粉末を充満分散させたPTC特性を有する樹脂組成物あるいはそれを用いたPTC素子は公知である。例えば、カーボンブラックについては特公昭50-33707号、特開平4-167501号などに、金属粉末については特開平5-47503号などに開示されている。

【0003】上記のように結晶性高分子に導電性粉末を充満分散させたPTC組成物では、PTC特性は結晶性重合体がその融点において急激に体積膨張を示すために、その中に分散された導電性粉末の粉末同士の間隔が増大して粉末間の接触抵抗が急激に増大するために生ずる。このような原理を応用した上記の公知のPTC組成物では結晶性高分子の結晶が溶解、固化を繰り返すうちに抵抗の変化が大きくなる問題があった。

【0004】上記の問題を解決するために、カーボンブラックを導電性粉末として使用し、マトリックス樹脂としての結晶性高分子をシラン化合物架橋剤を使用して架橋させることが提案されている（特開平2-140902号）。

【0005】一方、新しい試みとして結晶性高分子に充満分散させる導電性粉末として、カーボンブラックや金属粉末以外の導電性無機粉末、例えば炭化チタン、ほう化チタン、ほう化ジルコン、ほう化ニオブ、酸化ニオブ、酸化タンタル、酸化モリブデンなどを使用してPTC組成物とする報告がなされている（J. Material Science 26, 145 (1991)）。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】ところで、PTC組成物として要求される性能はPTC特性の立ち上がりが急

激で大きな抵抗変化を示し、しかも常態での初期抵抗が小さいことが必要である。さらに近年では、大きなスイッチング電力を要求する過電流保護用PTC素子などの応用面で、繰り返しスイッチング動作（トリップサイクル試験）後の特性安定性、特に抵抗に変化のないことが要求されている。具体的な要求値は、常温での比抵抗が0.5 $\Omega$ cm以下で、スイッチング温度の前後の抵抗の変化が106以上で、かつ繰り返しスイッチング動作（トリップサイクル試験）の後に抵抗が変化しないことである。上述した従来例では上記の要求を同時に満足するものが得られていなかった。本発明は上記の要求事項を満足するPTC組成物を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明においては、結晶性高分子100重量部に対して平均粒子径0.1～5 $\mu$ mの炭化チタン粉末50～100重量部が配合されることを特徴とするPTC組成物が提供される。

【0008】本発明のPTC組成物は、スイッチング温度の前後の抵抗の変化が10<sup>6</sup>以上の良好なPTC特性を示すとともに、スイッチング以下の温度での比抵抗が極めて低い値であるばかりか、トリップサイクル試験等の後の抵抗が著しく安定なものである。従って、本発明の組成物によって、大きなスイッチング電力を要求される素子特性の安定した過電流保護素子等を完成することができる。

【0009】本発明の組成物にて、上記のようにトリップサイクル試験後の抵抗が安定し、増大しにくくなった理由は十分解明されていないが、以下の現象が複合して効果を発揮しているものと考えられる。すなわち、従来のPTC素子は炭化チタンをマトリックスポリマー100重量部に対して500重量部以上添加した組成物であり、しかも炭化チタンの表面エネルギーはカーボンブラック等と比較すると高いため、トリップ状態に置かれるとマトリックスポリマーへの濡れが進行する。その結果トリップ状態が解かれ冷却されても炭化チタン粉末間のつながり（パーコレーション）が少し不完全な状態に進行し、それを多数回繰り返している間に抵抗が上昇していくためであると考えられる。一方、本発明のように炭化チタンの濃度がマトリックスポリマー100重量部に対して500重量部以上になると、濡れに参加するマトリックスポリマー中の低分子量成分や側鎖部分が有限の濃度であるため、濡れが進行しなくなる。また平均粒子径が0.1ないし5 $\mu$ mの炭化チタン粉を結晶性高分子100重量部に対して500重量部以上添加すると混練に非常な困難が伴う（組成物の粘度が上昇し、延性で混合機金属表面への粘着力が低下する）ことから、前記炭化チタンの周囲にマトリックスポリマーの位置の拘束性が高くなりトリップ時にマトリックス結晶の移動が起こり難くなる結果抵抗の安定化が生じ、抵抗が安定化した

ことによって従来は製造中の温度履歴によって抵抗が上昇してしまい本来の良好な比抵抗が得られなかったのに対して、本発明の組成物では抵抗の増加が少ないため良好な抵抗のものが得られるものと考察される。

#### 【0010】

【発明の実施の形態】本発明のPTC組成物におけるマトリックスポリマーとして用いられる結晶性高分子は単体ばかりでなく複数の結晶性高分子の混合物を用いることができ、結晶化度が10%以上の結晶性高分子が効果的である。本発明に用いられる結晶性高分子を例示すれば、高密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、低密度ポリエチレンなどのポリエチレン類、またはエチレンー酢酸ビニル共重合体、エチレンーエチルアクリレート共重合体などのエチレン系共重合体、ポリプロピレン等のポリオレフィン、熱可塑性ポリアミド、熱可塑性ポリエステル、ポリフッ化ビニレンなどが挙げられる。

【0011】本発明に用いられる結晶性高分子は、炭化チタン粉末等を配合してから架橋することができる。架橋処理すると、異常加熱によるPTC素子の破壊を防止でき、PTC素子の耐圧特性を向上させることができるので望ましい。上記の架橋は通常行われる電子線架橋法、有機過酸化物による化学架橋法、シラン化合物架橋剤によるシラン架橋法などいずれの方法によってもよい。

【0012】本発明に用いられる炭化チタン粉末は通常市場から入手可能な炭化チタンで差し支えないが、その平均粒子径を0.1~5 $\mu\text{m}$ に調整する。平均粒子径が0.1ないし5 $\mu\text{m}$ とした理由は、0.1 $\mu\text{m}$ 以下のもの

のは製造方法が難しく入手が困難であるためである。また、5 $\mu\text{m}$ 以上の場合大量添加してもトリップサイクル試験での抵抗の安定性が充分に得られないためである。

【0013】前記炭化チタン粉末の添加量は前記結晶性高分子100重量部に対して550~1000重量部である。550重量部未満ではトリップサイクル試験での抵抗の安定性が悪くなり、1000重量部を越えると混練が非常に困難になるためである。

【0014】なお、前記炭化チタン粉末は、平均粒子径が5 $\mu\text{m}$ 以下と比較的微粉末であるため、表面処理を行うことで結晶性高分子100重量部に対して600重量部以上添加しても流動性が悪くならず、組成物を得やすい状態にすることが容易となる。一方、前記結晶性高分子のMFRを大きくすると添加量を増加できるが、あまり大きなMFRの樹脂ではかえって混練作業が困難になるため、MFRの調整だけでは例えば850重量部程度までが添加量の限界である。

【0015】本発明の組成物においては、炭化チタン粉末を結晶性高分子に高充填配合するため、シラン化合物カップリング剤で表面処理した炭化チタン粉末を配合する、もしくは炭化チタン粉末と共にシラン化合物カップリング剤の所定量を配合することが好ましい。表面処理することにより結晶性高分子への添加量が增大できるとともにトリップサイクル試験での抵抗の安定性をさらに向上することができる。

【0016】ここに用いられるシラン化合物カップリング剤は、一般式(1)



(式中、nは2または3の整数、Rはメチル基またはエチル基、Xはアルキル基、ハロゲン化アルキル基、ビニル基、アミノ基、メルカプト基等を有する有機基である)で表される。メチルトリメトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、トリフッ化プロピルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルエトキシシラン、ビニルトリ(エトキシメトキシ)シラン、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 $\beta$ - $\gamma$ -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、N- $\beta$ - $\gamma$ -(アミノエチル)  $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N- $\beta$ - $\gamma$ -(アミノエチル)  $\gamma$ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-フェニル  $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -クロロプロピルトリメトキシシランなどが挙げられる。

【0017】上記のシラン化合物カップリング剤の中では、不飽和結合を含むビニル基、アクリロイル基、メタクリロイル基などの官能基を含有するカップリング剤よ

りも、不飽和結合を含有しないカップリング剤は、トリップサイクル試験での抵抗の安定性を高める効果が大きいので、特に好ましいカップリング剤である。

【0018】前記シラン化合物カップリング剤の表面処理量としては、前記炭化チタン粉末に対して重量比0.001ないし0.01の範囲が好ましい。添加量が重量比0.001以下では表面処理の効果が十分ではなく、また0.01を越えると表面処理の効果が添加量に対して飽和するだけであるからである。しかしながらシラン化合物カップリング剤の過剰部分は揮発するが空気中の水分と反応してシラン-アルコール化合物に変化する。本発明の組成物のPTC特性を阻害することは少ない。シラン化合物カップリング剤で表面処理した炭化チタン粉末を用いると、未処理の炭化チタン粉末の場合に比べ組成物の流動性が向上し成形加工が容易になる利点があるため、添加量を大きくすることができる。しかしながら、マトリックスポリマー100重量部に対して添加量が1000重量部を越えると混練が困難となるので好ましくない。

--- (1)

【0019】本発明に用いられるシラン化合物カップリング剤を前記炭化チタン粉末にカップリングする方法としては、アルコール、水、有機溶媒等の溶媒に前記シラン化合物カップリング剤を添加して前記炭化チタン粉末のスラリーを形成し、乾燥する湿式処理法、溶剤無しに直接前記炭化チタン粉末に前記シラン化合物カップリング剤を添加して攪拌してカップリングする乾式処理法、また、本発明の組成物の混練時に同時に添加するインテグラルブレンド法等があるが、トリップサイクル試験結果でのPTC素子抵抗の安定性は湿式法による表面処理を行うときに最も良い結果が得られ、乾式法がこれに次ぐ。

【0020】本発明の組成物には、必要に応じて酸化防止剤、架橋促進剤、無機充填剤、着色剤等を添加することができる。

【0021】本発明のPTC組成物は、結晶性高分子（マトリックスポリマー）に炭化チタン粉末及びその他の添加剤を、ポリマーに十分剪断力を与えることができる、例えば、バンパリーミキサー、ロールミル、スクリー型押出機等の混練装置を用いて溶融混練して得られる。

【0022】つぎにPTC組成物を用いたPTC素子について説明する。PTC素子の基本構成は、PTC組成物を所望の形状、例えば棒状、円柱状、板状等に成形した成形体とその成形体に接続された少なくとも2個の電極とからなる。PTC素子の構造を表す指標として $d/t$ 比を用いることがあるが（ $d$ ：等価外形 $=2\times(\text{電極の面積})^{1/2}$ 、 $t$ ：PTC組成物成形体の平均厚さ）、組成物を薄いフィルム状に成形して、フィルムの上下の面の全面に電極を形成する構造すなわち $d/t$ 比が大きい素子の場合には原理的に抵抗の小さな素子が得られるため、本発明の抵抗の低い組成物を用いて本構造で素子を作成すると極めて低抵抗の素子が作成できる。また、 $d/t$ 比が1前後の構造の素子場合は抵抗は $d/t$ 比が大きな場合に比べて抵抗は従来の同形のPTC素子と比べてもそれ程小さくはならないが、素子の放熱速度が小さくなるため、本発明の小さな低抵抗の組成物を用いて $d/t$ 比が1前後の構造の素子を作成すると、従来のPTC組成物を用いて同じ抵抗の素子を作った場合に比べてトリップ応答時間を短くすることができるメリットがある。

【0023】電極の作成方法としては、ニッケル、銅等の金属を熱圧着する方法、金属電極、真空蒸着やスパッタや溶射法等で作成する方法や導電性接着剤を介して電極を形成する方法等を用いることができる。中でも金属箔等を樹脂の融点以上の温度で熱圧着して作成する方法が簡便で経済的である。その場合電解箔等の表面を粗面化した金属箔を用いると電極の剥離が防止できるため好ましい。

【0024】

【実施例】以下に実施例をもって本発明の詳細を説明する。

【0025】〔実施例1～8、比較例1～5〕表1に実施例1～8、表2に比較例1～5のPTC素子構造を示す。その作り方は以下の通りである。

【0026】ニーズにより表1および表2に示した混合比で150℃で混練し、ロールミルによってシート状の組成物を得た。金型によって190℃にて加熱し10分間100kg/cm<sup>2</sup>の圧力で加圧し、そののち同圧力で室温まで冷却し組成物を0.5mmの均一な厚さに予備成形した。さらにその上下に厚さ25μmの電解ニッケル箔によってPTC組成物層シートをサンドイッチして、金型によって190℃にて加熱し10分間100kg/cm<sup>2</sup>の圧力で加圧し、そののち同圧力で室温まで冷却し、電極金属のラミネートを行った。その後室温で80℃の $\gamma$ 線を表1及び表2に示す線量で照射することによって架橋せしめた。その後長さ20mm、幅10mm大きさに該ラミネートシートを切断し、0.05mmの厚さ、長さ30mm、幅10mmの真鍮製の端子をクリーム半田によって、素子電極全体に取り付けて200℃にてクリーム半田を溶融し接続し、エタノールでフラックスの洗浄を行い、100℃で乾燥し、PTC素子を作成した。なお、上記は実施例1～7、比較例1～5のPTC素子であって、実施例8ではPTC組成物層の厚さを3mm、PTC素子の長さを10mm、PTC素子の幅を4mmとした以外は上記と同様に作成した。

【0027】実施例5～7では導電性充填剤として用いる炭化チタン粉末はシラン化合物カップリング剤で表面処理をしたものであるが、この炭化チタン粉末の表面処理は次のように行った。水を500g、エタノール500gの混合溶媒にシラン化合物カップリング剤を20g、酢酸を2g溶解した処理液に、炭化チタン粉末を1kg添加して良く攪拌して均一なスラリーを作成し、溶剤を十分に乾燥除去した。

【0028】なお、比較例3、4に用いた炭化チタン粉（平均粒子径20μm）は、TiC-M（大粒子グレード）を280メッシュの篩を用いて粒子径50μm以上の粗大粒子を除いて粒子径の調整を行った。なお、このときの平均粒子径の測定はレーザー回折散乱法で測定した。ただし、それ以外の炭化チタン粉末の平均粒子径はASTM B 330-88に示されているSub Sieve法によって行った。

【0029】以上13種類のPTC素子の各種特性は下記の試験方法により測定した。

【0030】抵抗：常法に従い、温度25℃で測定した。

【0031】比抵抗：上記で得られた抵抗から下記の式により算出した。

比抵抗 $=$ （抵抗 $\times$ PTC組成物層の表面積 $\div$ PTC組成物層の厚さ）

【0032】抵抗変化値：図1に例示するように、PTC素子の初期抵抗（25℃）とトリップ状態後の最大抵抗とから下記の式により算出した。

抵抗変化値 =  $10 \log (\text{最大抵抗} / \text{抵抗} (25^\circ\text{C}))$

【0033】トリップサイクル試験後抵抗：十分な電容量の電源にPTC素子を接続し、PTC素子に直流14Vを通电した。このようにしてトリップ状態にして5分間保持した。その後電源を切り、PTC素子を自然に冷却し、1時間後に室温25℃にてPTC素子の抵

抗を測定した。このトリップサイクルを10回繰り返した後の抵抗（25℃）をもってトリップサイクル試験後抵抗とした。なお、初期抵抗との増加比をもって抵抗増加率（%）とした。

【0034】以上の結果を一括して実施例については表1、比較例については表2に示した。

【0035】

【表1】

実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8
1) 100 2) 100 3) 100 4) 600 5) 600 6) 700 7) 700	100 100 750 700	90 90 10 700	90 10 650	100 100 900	100 100 750	100 100 750	100 800
PTC抵抗値の平均値、mΩ	0.5 0.5 20 20 10	0.5 0.5 20 20 10	0.5 0.5 20 20 10	0.5 0.5 20 20 10	0.5 0.5 20 20 10	0.5 0.5 20 20 10	0.5 0.5 20 20 10
PTC素子の増大率、%	50	100	50	100	100	100	100
素子の特性	2.8 (0.11)	2.2 (0.09)	2.4 (0.10)	6.4 (0.28)	2.0 (0.08)	2.4 (0.10)	2.0 (0.08)
抵抗変化 (比較例 Dca 25℃)	8.6	8.1	8.2	8.0	7.2	7.8	8.0
10g 最大抵抗/抵抗 (25℃)	4.6	2.7	3.0	8.3	2.3	2.8	3.6
トリップ後抵抗/抵抗 (25℃)	4.6	2.7	3.0	8.3	2.3	2.8	3.6
抵抗増加率、%	(94)	(22)	(25)	(30)	(15)	(17)	(89)

1) 日本エレクトロニクス (株) 製品 F5010 密度0.953、457mm×10.8、絶点135℃  
2) 日本エレクトロニクス (株) 製品 F5010 密度0.953、457mm×10.8、絶点135℃  
3) 日本エレクトロニクス (株) 製品 F5010 密度0.953、457mm×10.8、絶点135℃  
4) 日本エレクトロニクス (株) 製品 F5010 密度0.953、457mm×10.8、絶点135℃  
5) 日本エレクトロニクス (株) 製品 F5010 密度0.953、457mm×10.8、絶点135℃  
6) 日本エレクトロニクス (株) 製品 F5010 密度0.953、457mm×10.8、絶点135℃  
7) 日本エレクトロニクス (株) 製品 F5010 密度0.953、457mm×10.8、絶点135℃  
8) 日本エレクトロニクス (株) 製品 F5010 密度0.953、457mm×10.8、絶点135℃  
9) 東京化学 (株) 製品 F5010 密度0.953、457mm×10.8、絶点135℃

【0036】

【表2】

組成比	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
炭化度 1.5% WFR 0.8	100	90	100	100	100
炭化度 1.5% WFR 8					
シリカ/シリカ-共重合体樹脂	20	10			
TIC粉末 平均粒子径0.9 $\mu$ m	500	500	600	700	700
TIC粉末 平均粒子径2 $\mu$ m					
TIC粉末 平均粒子径20 $\mu$ m					
8-エポキシ(75%シリカ)					
炭化処理に用いたシリカ化合物のシリカ含有率					
炭化処理後の平均含有率, %	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
炭化処理後の平均含有率, %	20	20	20	20	20
炭化処理後の平均含有率, %	10	10	10	10	10
炭化処理後の平均含有率, %	50	50	50	100	100
炭化処理後の平均含有率, %	3.2	7.8	11.0	9.8	83
炭化処理後の平均含有率, %	(0.13)	(0.31)	(0.44)	(0.39)	(3.3)
炭化処理後の平均含有率, %	8.4	8.5	8.3	8.0	5.8
炭化処理後の平均含有率, %	10.6	25.0	36.3	34.4	112
炭化処理後の平均含有率, %	(232)	(221)	(230)	(231)	(35)

【0037】実施例1～4および、比較例1～4はいずれも導電性充填剤として炭化チタン粉末を用いたPTC組成物から作成したPTC素子である。実施例1～4では、いずれも良好な初期抵抗、比抵抗、抵抗変化値を示し、かつトリップサイクル試験後の抵抗も変化が少なかったことがわかる。比較例1～4では、初期抵抗、比抵抗、抵抗変化値は良好な値であるが、トリップサイクル試験後の抵抗が大幅に増大し、実用上問題であることがわかる。

【0038】比較例5は従来使用されているカーボンブラックを用いたPTC組成物から作成したPTC素子で

あるが、実施例1～4と同一の素子構造であるにも係わらず、実施例1～4と比較して初期抵抗、比抵抗が高く、抵抗変化値がかなり小さいことがわかる。

【0039】実施例5、6、7はシリカ化合物カップリング剤で表面処理した炭化チタン粉末を導電性充填剤として用い、この充填剤を750～900重量部添加したPTC組成物から作成したPTC素子についてである。実施例5、6、7では、いずれも良好な初期抵抗、比抵抗、抵抗変化値を示し、かつトリップサイクル試験後の抵抗も変化が少なかったが、さらに、シリカ化合物カップリング剤による炭化チタン粉末の表面処理によって、

1) 日本新金業 (株) 製J-DEX F5010 密度0.953、シリカ含有率10.8、融点133℃  
 2) 日本新金業 (株) 製J-DEX A6080A 密度0.961、シリカ含有率14.8、融点138℃  
 3) 日本新金業 (株) 製J-DEX J-6182 密度0.93、シリカ含有率15.5、融点141.5℃  
 4) 日本新金業 (株) 製J-ALLONER-W4210 密度0.9、シリカ含有率13、融点161℃  
 5) 日本新金業 (株) 製TIC-01  
 6) 日本新金業 (株) 製TIC-007  
 7) 日本新金業 (株) 製TIC-008(炭化チタン)  
 8) 日本新金業 (株) 製TIC-01(炭化チタン)  
 9) 電気化学 (株) 製7207777 平均粒子径10 $\mu$ m

トリップサイクル試験後のPTC素子抵抗の安定化がはかられたことがわかる。なお、実施例5、6と実施例7の結果を比較すれば、ビニル基のような反応性不飽和基を含むシラン化合物カップリング剤以外のシラン化合物カップリング剤を用いた場合には、トリップサイクル試験結果への改良効果が一層大きくなることがわかる。

【0040】実施例8では、他の実施例と比較して初期抵抗とトリップサイクル試験後の抵抗値が大きいが、これはPTC素子の構造が異なるためであって、比抵抗は低く、トリップサイクル試験後の抵抗増加率も他の実施例と同じレベルであることがわかる。実施例8では、さらにトリップサイクル応答時間、すなわちトリップサイクル試験にて電源をONしたときからトリップ状態となるまでの時間の測定を行った。得られた結果は12秒であり、比較のためにカーボンブラックを導電性充填剤に用いたPTC組成物よりなる比較例5では24秒であっ

た。比較例5は扁平な構造ではあるが、初期抵抗が実施例8とほぼ同一である。このことから実施例8は過電流に対して応答性が従来のPTC素子に比べて優れていることが明らかとなった。

#### 【0041】

【発明の効果】以上から明らかのように、本発明のPTC組成物は従来にない低い比抵抗を有し、繰り返しトリップサイクル試験後の抵抗の安定性に優れる。従って、大きな電力スイッチングを行う過電流保護素子やトリップ応答の早い過電流保護素子が製造できる。PTC特性の過電流保護素子の利用分野を広げることができるため工業的利用価値は極めて高い。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のPTC組成物を用いたPTC素子抵抗の温度変化のグラフ

【図1】

